

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035338

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl.

C03C 1/00

(21)Application number : 09-205250

(71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO  
LTD

(22)Date of filing : 14.07.1997

(72)Inventor : YAMANAKA TOSHIRO

## (54) ANTIMONY BASED CLARIFICANT FOR MELTING GLASS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a clarificant for melting glass having no toxicity and capable of releasing gaseous oxygen at a high temp. side by incorporating a multiple oxide of a specified metallic element and pentavalent Sb and a refractory material.

SOLUTION: The multiple oxide of at least one kind metallic element selected among Mg, Zn, Ca, Sr, Ba, Li, K, Al, Si, Ti, Sn, Zr, Ce, La, Na and P and the pentavalent Sb and, if necessary, the refractory material selected among alumina, mullite, zirconia and titania are blended so that weight ratio may be 1:(9-7):3, and after subjecting the blended matter to a dry mixing, the mixture is burned, ground and classified to obtain an antimony based clarificant for melting glass. The temp. of converting pentavalent Sb to trivalent Sb is raised and the temp. of liberating the gaseous oxygen is raised since Sb exists stably in the pentavalent state up to more high temp. range as compared to Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the antimony based clarificant.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35338

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C03C 1/00

識別記号

F I  
C03C 1/00

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全5頁)

(21) 出願番号 特願平9-205250

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月14日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 山中 俊郎

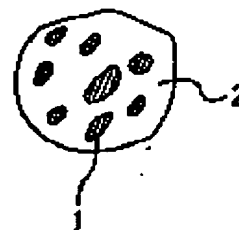
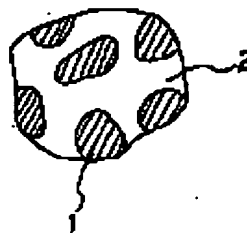
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 ガラス熔融用アンチモン系清澄剤

(57) 【要約】

【課題】  $As_2O_3$  と同様に高温で  $As_2O_3$  ガスを放出することができるガラス熔融用清澄剤を提供する。

【解決手段】 本発明のガラス熔融用アンチモン系清澄剤は、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Li$ 、 $K$ 、 $Al$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $Sn$ 、 $Zr$ 、 $Ce$ 、 $La$ 、 $Nb$ 、 $P$  から選ばれる1種以上の元素と5価の  $Sb$  の複酸化物からなる。またこの複酸化物を耐火性物質との複合体として使用しても良い。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mg、Zn、Ca、Sr、Ba、Li、K、Al、Si、Ti、Sn、Zr、Ce、La、Nb、Pから選ばれる1種以上の元素と5価のSbの複酸化物からなることを特徴とするガラス溶融用アンチモン系清澄剤。

【請求項2】  $2\text{MgO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $7\text{MgO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $6\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{SrO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $6\text{SrO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $4\text{BaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LaSbO}_4$ 、 $\text{SbNbO}_5$ 、 $\text{Sr}(\text{Ca}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})\text{O}_3$ 、 $\text{LiZnSbO}_4$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Ba}_2\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ce}_{0.75}\text{SbO}_6$ 、 $\text{ZrSbPO}_7$ 、 $\text{Ba}(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{LiSiSbO}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{Sb}_2\text{SiO}_{11}$ の何れかであることを特徴とする請求項1のガラス溶融用アンチモン系清澄剤。

【請求項3】 複酸化物と耐火性物質との複合体からなり、複酸化物がMg、Zn、Ca、Sr、Ba、Li、K、Al、Si、Ti、Sn、Zr、Ce、La、Nb、Pから選ばれる1種以上の元素と5価のSbを含むことを特徴とするガラス溶融用アンチモン系清澄剤。

【請求項4】 複酸化物が、 $2\text{MgO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $7\text{MgO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $7\text{ZnO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $6\text{CaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{SrO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $6\text{SrO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $4\text{BaO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LaSbO}_4$ 、 $\text{SbNbO}_5$ 、 $\text{Sr}(\text{Ca}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})\text{O}_3$ 、 $\text{LiZnSbO}_4$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.0}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Ba}_2\text{Al}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ce}_{0.75}\text{SbO}_6$ 、 $\text{ZrSbPO}_7$ 、 $\text{Ba}(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_3$ 、 $\text{LiSiSbO}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{Sb}_2\text{SiO}_{11}$ の何れかであることを特徴とする請求項3のガラス溶融用アンチモン系清澄剤。

【請求項5】 耐火性物質が、アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニアの何れかであることを特徴とする請求項3のガラス溶融用アンチモン系清澄剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラス原料の加熱溶融工程において使用されるアンチモン系清澄剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス溶融に当たっては、溶融ガラス中に含まれる気泡を減少させるために種々の清澄剤が使用される。特に $\text{As}_2\text{O}_3$ や $\text{Sb}_2\text{O}_3$ は優れた清澄効果を有するため、古くから清澄剤として広く用いられてい

る。

【0003】  $\text{As}_2\text{O}_3$ や $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を使用すると、ガラス化反応が始まり融液が均質化される温度域で $\text{O}_2$ ガスを多量に放出する。 $\text{O}_2$ ガスが多量に放出されると、ガラス融液中の $\text{O}_2$ ガス濃度が非常に高くなり、大きな $\text{O}_2$ 気泡となってガラス融液中を浮上する。このとき融液中に存在している微少な気泡が大きな $\text{O}_2$ 気泡に取り込まれる。その結果、ガラス中の気泡を著しく減少させることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで結晶化ガラスや無アルカリガラスのように、溶融温度の高いガラスの場合、高温で $\text{O}_2$ ガスを放出できる清澄剤を選択する必要がある。しかし $\text{Sb}_2\text{O}_3$ は $\text{O}_2$ ガスの放出温度が比較的低温で、高温では十分な清澄効果が得られない。一方、 $\text{As}_2\text{O}_3$ は高温で $\text{O}_2$ ガスを放出することができるため、このようなガラスの清澄剤として重用されている。

【0005】 しかしながら、 $\text{As}_2\text{O}_3$ は毒性が強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等に環境問題を引き起こす可能性があり、その使用が制限されつつある。

【0006】 本発明の目的は、 $\text{As}_2\text{O}_3$ と同様に高温で $\text{O}_2$ ガスを放出することができるガラス溶融用清澄剤を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のガラス溶融用アンチモン系清澄剤は、Mg、Zn、Ca、Sr、Ba、Li、K、Al、Si、Ti、Sn、Zr、Ce、La、Nb、Pから選ばれる1種以上の元素と5価のSbの複酸化物からなることを特徴とする。

【0008】 また本発明のガラス溶融用アンチモン系清澄剤は、複酸化物と耐火性物質との複合体からなり、複酸化物がMg、Zn、Ca、Sr、Ba、Li、K、Al、Si、Ti、Sn、Zr、Ce、La、Nb、Pから選ばれる1種以上の元素と5価のSbを含むことを特徴とする。

## 【0009】

【作用】 ガラス原料調合物に添加された $\text{Sb}_2\text{O}_3$ は、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度域で一旦 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ になり、 $1100^\circ\text{C}$ 付近で $\text{O}_2$ ガスを放出して再び $\text{Sb}_2\text{O}_3$ に戻る。これに対して本発明のガラス溶融用アンチモン系清澄剤は、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ に比べ、より高温域までSbが5価の状態安定して存在するため、Sbが5価から3価に価数変化する温度が高くなり、 $\text{O}_2$ ガスを放出する温度も高くなる。

【0010】 従って、本発明のアンチモン系清澄剤は、高温域で優れた清澄効果を示すことができる。

【0011】 本発明のアンチモン系清澄剤は、Mg、Zn、Ca、Sr、Ba、Li、K、Al、Si、Ti、Sn、Zr、Ce、La、Nb、Pから選ばれる1種以

上の元素と 5 価の S b の複酸化物からなるが、これらの複酸化物の代表的な例を以下に示す。

- ・ M g 系  $2 M g O \cdot S b_2 O_5$ 、 $7 M g O \cdot S b_2 O_5$ 、
- ・ Z n 系  $2 Z n O \cdot S b_2 O_5$ 、 $7 Z n O \cdot S b_2 O_5$ 、
- ・ C a 系  $3 C a O \cdot S b_2 O_5$ 、 $6 C a O \cdot S b_2 O_5$ 、
- ・ S r 系  $2 S r O \cdot S b_2 O_5$ 、 $6 S r O \cdot S b_2 O_5$ 、
- ・ B a 系  $B a O \cdot S b_2 O_5$ 、 $4 B a O \cdot S b_2 O_5$ 、
- ・ L i 系  $L i_2 O \cdot S b_2 O_5$ 、 $2 L i_2 O \cdot S b_2 O_5$ 、
- ・ K 系  $K_2 O \cdot S b_2 O_5$ 、
- ・ L a 系  $L a S b O_4$ 、
- ・ N b 系  $S b N b O_5$ 、
- ・ C a - S r 系  $S r (C a_{0.33} S b_{0.67}) O_3$ 、
- ・ L i - Z n 系  $L i Z n S b O_4$ 、
- ・ L i - T i 系  $L i_{1.5} T i_{1.0} S b_{0.5} O_4$ 、
- ・ B a - A l 系  $B a_2 A l_{0.5} S b_{0.5} O_8$ 、
- ・ B a - C e 系  $B a_2 C e_{0.75} S b O_8$ 、
- ・ Z r - P 系  $Z r S b P O_7$ 、
- ・ B a - S n 系  $B a (S b_{0.5} S n_{0.5}) O_3$ 、
- ・ L i - S i 系  $L i S i S b O_5$ 、
- ・ L i - Z r - S i 系  $L i_2 Z r_2 S b_2 S i O_{11}$

【 0 0 1 3 】 また本発明において、より高温で清澄効果を得るためには、図 1 に示すような、5 価の S b を含む複酸化物 1 を耐火性物質 2 との複合体とすることが好ましい。耐火性物質としては、アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア等を使用することができる。なお複酸化物と耐火性物質の割合は、何ら限定されるものではないが、重量比で複酸化物：耐火性物質が 1：9～7：3 の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 1 4 】 このような複合体を使用すると、5 価の S b を含む複酸化物がガラス中にとけ込む速度が遅くなる。その結果、複酸化物の分解が遅れ、O<sub>2</sub> ガスの放出温度域がさらに高温側にずれるため、5 価の S b を含む複酸化物を単独で使用する場合に比べ、より高い清澄効果を得ることができる。

【 0 0 1 5 】 なお本発明のアンチモン系清澄剤は、他の清澄剤（例えば食塩等のハロゲン化物、芒硝等の硫酸塩、酸化スズ等）と併用することが可能であり、これらを適当に組み合わせて使用することによって、より清澄効果を高めることができる。

#### 【 0 0 1 6 】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【 0 0 1 7 】 （実施例 1）清澄剤として、アンチモン酸バリウム（ $B a O \cdot S b_2 O_5$ ）、アンチモン酸リチウム（ $L i_2 O \cdot S b_2 O_5$ ）を使用した場合の効果を、従来より使用されている三酸化アンチモン（ $S b_2 O_3$ ）と比較する。

#### 【 0 0 1 2 】

）と比較する。

【 0 0 1 8 】 アンチモン酸バリウム及びアンチモン酸リチウムの合成は次のようにして行った。まず三酸化アンチモン及び炭酸バリウム、或いは三酸化アンチモン及び炭酸リチウムを上記のモル比になるように配合し、ボールミルで乾式混合した後、アルミナ製セラミック容器に入れ、電気炉中で室温から 2℃/分の速度で昇温し、1200℃で 3 時間焼成することにより合成した。続いてこの焼成物をボールミルで粉砕し、分級して 74 μm 以下の粉末とした。

【 0 0 1 9 】 次に、酸化物ガラス組成として重量％で SiO<sub>2</sub> 67.0％、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.0％、Li<sub>2</sub>O 4.0％、MgO 0.5％、BaO 0.5％、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.9％、TiO<sub>2</sub> 1.5％、ZrO<sub>2</sub> 2.5％、Na<sub>2</sub>O 1.1％、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1％よりなる低膨張性結晶化ガラス組成となるように、表 1 に示すガラス原料を使用し、清澄剤としてアンチモン酸バリウムを含むガラスバッチ（バッチ 1）と、アンチモン酸リチウムを含むガラスバッチ（バッチ 2）と、三酸化アンチモンを含むガラスバッチ（バッチ 3）をそれぞれ用意した。なおバッチ 3 においては、通常行われるように硝酸塩（硝曹）を三酸化アンチモンの 3 倍量使用した。

#### 【 0 0 2 0 】

#### 【表 1】

30

40

バッチNo.	1	2	3
珪石粉	85.97	85.97	85.97
アルミナ	22.13	22.13	22.13
炭酸リチウム	8.88	8.70	8.88
炭酸バリウム	—	0.68	0.68
リン酸マグネシウム	2.25	2.25	2.25
酸化チタン	1.50	1.50	1.50
ジルコン	3.77	3.77	3.77
炭酸ナトリウム	1.88	1.88	—
硼酸	—	—	3.00
アンチモン酸バリウム	1.64	—	—
アンチモン酸リチウム	—	1.21	—
三酸化アンチモン	—	—	1.00
泡数 ( $\times 10^3$ 個/kg)	6	8	40

【0021】続いて600gのガラスが得られるように、各ガラスバッチを秤量し、白金坩堝に入れて1600℃で10時間熔融した。なお熔融中に攪拌は行わなかった。

【0022】その後、ステンレス板状に熔融ガラスを流し出して薄い板状に成形し、ガラス中に存在する気泡を計数した。なお実験室規模での清澄試験の結果と、実際のガラス溶解窯における実績の対比から、実験室での試験で泡数が $6 \times 10^3$  個/kg程度であれば、実際の操

業では十分に泡の少ないガラスが得られることが分かっている。

【0023】その結果、バッチ3を用いて作製したガラスは、気泡が $40 \times 10^3$  個/kgであったのに対し、バッチ1を用いて作製したガラスは $5 \times 10^3$  個/kg、バッチ2を用いて作製したガラスは $6 \times 10^3$  個/kgであった。

【0024】(実施例2) 清澄剤として、アンチモン酸バリウムとアルミナの複合体を使用した場合の効果を、三酸化アンチモン ( $Sb_2O_3$ ) と比較する。

【0025】アンチモン酸バリウムとアルミナの複合体

は次のようにして合成した。まず実施例1と同様にしてアンチモン酸バリウム粉末を作製した。次にアンチモン酸バリウム粉末45重量%とアルミナ粉末55重量%を混合し、これにバインダーとしてポリビニルアルコール3重量部及び適量の水を加えてスラリーとした。その後、スプレードライヤーを用いて外径約 $50 \mu m$ の大きさに造粒することにより、アンチモン酸バリウムとアルミナの複合体粒子を得た。

【0026】次に、酸化物ガラス組成として重量%で  $SiO_2$  60.0%、 $Al_2O_3$  15.0%、 $B_2O_3$  10.0%、 $CaO$  5%、 $SrO$  5%、 $BaO$  5.0%、 $Sb_2O_3$  1.5%よりなる無アルカリガラス組成となるように、表2に示すガラス原料を使用し、清澄剤としてアンチモン酸バリウムとアルミナの複合体を含むガラスバッチ (バッチ4) と、三酸化アンチモンを含むガラスバッチ (バッチ5) をそれぞれ用意した。

【0027】

【表2】

バッチNo.	4	5
珪石粉	80.18	80.18
アルミナ	12.08	15.09
ホウ酸	17.86	17.86
炭酸カルシウム	8.01	9.01
炭酸ストロンチウム	7.42	7.42
炭酸バリウム	6.58	8.12
硝酸バリウム	-	4.50
77% 濃度のアンチモン系清澄剤	6.47	-
三酸化アンチモン	-	1.50
泡数 (×10 <sup>3</sup> 個/kg)	6	50

【0028】続いて600gのガラスが得られるように、各ガラスバッチを秤量し、実施例1と同様にしてガラスを溶融、成形した後、ガラス中に存在する気泡を計数した。

【0029】その結果、バッチ5を用いて作製したガラスは、気泡が $50 \times 10^3$  個/kgであったのに対し、バッチ4を用いて作製したガラスは $6 \times 10^3$  個/kgであった。

【0030】

【発明の効果】本発明のガラス溶融用アンチモン系清澄剤は、毒性の強い $As_2O_3$ を使用しないため、ガラス

の製造工程や廃ガラスの処理時等に環境問題を引き起こし難い。しかも $Sb_2O_3$ よりも高温側で $O_2$ ガスを放出するため、優れた清澄効果を有し、高温溶融ガラスの清澄剤として好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガラス溶融用アンチモン系清澄剤を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 5価のSbを含む複酸化物
- 2 Sbを含有しない耐火性物質

【図1】

